

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58-30337

⑥Int. Cl.³

B 01 J 23/28
23/74
23/88
37/00
37/02
C 07 B 1/00
C 07 C 1/00

識別記号

1 0 1

厅内整理番号
7624-4G
6674-4G
6674-4G
7624-4G
7624-4G
6742-4H
7375-4H

⑪公開 昭和58年(1983)2月22日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全11頁)

⑨グラファイト上の高度に分散された金属及びその利用

サファン・ティムバー・トレイル1

⑪特 願 昭56-199922

⑪出 願 昭56(1981)12月11日
優先権主張 ⑪1980年12月11日 ⑪米国(US)
⑪215401⑪發明者 レツクスフォード・ダラス・シヤーウッド
アメリカ合衆国ニューヨーク州⑪代 理 人 弁理士 中村稔 外4名
最終頁に続く

明細書

1 発明の名称 グラファイト上の高度に分散された金属及びその利用

2 特許請求の範囲

- (1) グラファイト中の他の表面上の高度に分散された不純物が Ni、Co、Mo 及びそれらの混合物の粒子からなり、その熱がそのグラファイトの表面によってかかつてそのグラファイトの外表面に平行な方向に加熱されおり、その金属が Ni、Co、Mo 及びそれらの混合物からなる熱から選ばれたものである、金属/グラファイト複合物。
- (2) そのグラファイトが無定形炭素と複合されている、特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の複合物。
- (3) その金属粒子が約 100 Å 以下の平均直径を持つ、特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の複合物。
- (4) その金属が本質的に Ni、Co 及びそれらの混合物からなる熱から選ばれるものである、特許請求の範囲第(3)項記載の複合物。
- (5) その金属粒子が約 25 Å 以下の平均直径を持つ、特許請求の範囲第(4)項記載の複合物。
- (6) 金属の存在下にグラファイトの一部を水素で

接触ガス化することによってそのグラファイトの表面を横切って形成された層の表面に於ける平均直径 100 Å 以下の金属の不純物粒子からなり、その熱がグラファイトの基底面に平行な方向に加熱されおり、その金属が Ni、Co、Mo 及びそれらの混合物からなる熱から選ばれたものである、金属/グラファイト複合物。

- (7) そのグラファイトが無定形炭素と複合されている特許請求の範囲第(6)項記載の複合物。
- (8) その金属がニッケルである、特許請求の範囲第(7)項記載の複合物。
- (9) 下記の処理工程を含むことを特徴とするグラファイト上の本質的に Ni、Co、Mo 及びそれらの混合物からなる熱から選ばれる金属の分散体の形成方法：
- (a) その金属とグラファイトとの複合体を、正味で導電性の水素含有等温気と、約 800 ~ 900 °C の温度で、その金属がそのグラファイト中に均一に分散するのに十分な時間接触させる工程、

(b) 上記工程(b)で生成されたその液を行する複合体を、正味で還元性の水素含有零開気と最低約97.5℃の温度で、その液中の金属がその液の少くとも一部の表面に挿がつて化学的に触すのに十分な時間接触させる工程、及び

(c) 上記工程(b)で生成されたその金属で濡された液のある複合体を酸化性零開気と最低約80.0℃の温度で接触させてそのグラファイト上にその金属の不連続粒子の分散体を形成させ、この際その粒子の平均直径が約1.00 μ 以下であるようにする工程。

(d) そのグラファイトが無定形炭素と複合されている、特許請求の範囲第10項記載の方法。

(e) その金属がニッケルである特許請求の範囲第10項又は相應記載の方法。

(f) その分散粒子の平均直径が約2.5 μ 以下である特許請求の範囲第10項記載の方法。

(g) そのニッケルがその複合体上にその全重量の約3～30重量%の形で存在している特許請求の範囲第10項記載の方法。

3

させ、この内その粒子の平均直径が約1.00 μ 以下であるようとする工程、及び

(h) 上記工程(b)で生成された分散金属／グラファイトを水蒸気と最低約80.0℃の温度でその金属が所定量の炭素のガス化を達成するのに十分な時間接触させる工程。

(i) 工程(b)で生成されたその無機金属粒子が約2.5 μ 以下の平均直径を持つ、特許請求の範囲第10項記載の方法。

(j) 工程(b)における接触温度が約80.0～1000℃の範囲である、特許請求の範囲第10項記載の方法。

(k) 工程(b)において、接触零開気が液相を酸化性である特許請求の範囲第10項記載の方法。

(l) その触媒金属がNI、Mo及びそれらの混合物である、特許請求の範囲第10項記載の方法。

(m) その工程(b)における酸化性零開気が5～100%の水蒸気からなる特許請求の範囲第10項記載の方法。

(n) その触媒金属がNIである特許請求の範囲第

(o) そのグラファイトが無定形炭素と複合されている特許請求の範囲第10項又は相應記載の方法。

(p) 下記の工程を含むことを特許とする、NI、Co、Mo及びそれらの混合物からなる触媒金属の存在下で水蒸気によつて伊素を接触的にガス化する方法：

(a) その金属とグラファイトとの複合体を正味で還元性の水素含有零開気と、約80.0～97.5℃の温度で、その金属がそのグラファイト中に複数個の金属含有液を生じさせるのに十分な時間接触させる工程。

(b) 上記工程(a)で生成されたその液をもつ複合体を、正味で還元性の水素含有零開気と、最低約97.5℃の温度で、その液中の金属がその液の少くとも表面の一部に挿がつて化学的に触すのに十分な時間接触させる工程。

(c) 上記工程(b)で生成されたその金属で濡された液のある複合体を酸化性零開気と最低約80.0℃の温度で接触させてそのグラファイト上にその金属の不連続粒子の分散体を形成

4

相應記載の方法。

3.発明の詳細な説明

グラファイト担体上に析出された金属性のVIA及び鉄族の金属、例えばNI、Co及びMoは、水素化触媒を含めて種々の目的に有用であることが知られている。当該界の熟練者は、グラファイト担体上の触媒金属の平均粒径が一般的に直径約2.5～100μの範囲にあり、こうした触媒の大多数が粒2.5～25μの粗粒触媒の粒子をもつことを知っている。こうした触媒の触媒活性が触媒粒子の径の倒数であるので、より小さい金属粒子はそれだけ多く触媒活性を有となる。グラファイト上の金属がより高圧に分散された不連続粒子の形状であり、それらの粒子が約100μ以下、好適には約30μ以下、より一そう好適には約2.5μ以下の中平均直径をもつような触媒組成物を導成し得るならば、それは当該界への改進の一つである。

本発明はグラファイト担体上の表面に分散された不連続な金属粒子からなる組成物であつて、その金属粒子がグラファイト中の油の表面にあり、

が上記のようにして生じた油の表面の少くとも一部に金属粒子の油膜として油がつて化学的に密着するに十分な時間接触させる工程、それに紹く(6)上記工程(6)で生成された金属で被された油を有する複合体を加熱触媒装置と通す約800℃の温度で接触させてその油中の金属相触媒をそのグラファイト担体上のその金属の不連続な粒子となるように破壊させる工程の連続工程からなる方法を経て生成される。好適な金属はNI及びCoであり、特に好適な金属はNIである。

グラファイト担体という點は全てのグラファイト又はグラファイト含有担体を意味する。適正な担体にはグラファイト単結晶及びグラファイト(Grafit)のような比較的純粋なグラファイトがある。グラファイトと他の材料との混合物も適正である。グラファイトとその他の炭素性材料との混合物の例示的な、しかし非限元的な例にはアスファルト、ビンチ、石油精製や石油化学工場などで種々な炭化水素転化反応の結果生じるコークス、及びNI、Co、Mo及びそれらの混合物を含む熱

その面はグラファイトの表面にあつてグラファイトの表面面に平行な方向に配向されているものである。その金属は本質的にNI、Co、Mo及びそれらの混合物からなる所から選ばれる。粒子はそれ以上の金属からなる。特に好適な金属はNIからなる。金属粒子はその面の幅(即ち100μ～150μ)と同じ位大きな面積を有するが、分散された金属粒子の平均直径は約100μ以下、好適には約30μ以下、より一そう好適には約2.5μ以下であることが好ましい。この面は水素によるグラファイトの接触ガス化を経てグラファイト中に形成され、その際その金属はそのガス化反応の触媒として作用する。

本発明の組成物即ち触媒は(1)金属グラファイト複合体を正味で選元性の水素含有等温気と約800～900℃の温度で、その金属がグラファイト中に有効の金属含有率を生じさせるのに十分な時間接触させる工程、(2)上記工程(1)で生成された金属含有率をもつ複合体を正味で選元性の水素含有等温気と好適約900℃の温度で、その油中の金属

油上に生成されたコークスが含まれる。当該界の熟練者は周知のように、グラファイトのような結晶状の炭素は基底面即ちc-面(<1120>方向)と基底面に垂直なc-面と呼ばれる面とを持つ。本発明の方法において、金属の粒子は水素を用いたグラファイトの接触ガス化によつてc-面内に溝を作り、これらの溝はグラファイトの表面を横切つて生成され、基底面に平行に配向される。このことはc-面の表面積を増大させる。この金属はc-面表面中に溝を作り、こうして生じた溝の表面を化学的に密着することが見出された。これらの溝は基底面に沿つて生成される。c-面へのこの溝の深さは一般にその溝の約1/3である。グラファイトが非グラファイト性即ち無定形の炭素と混合されている場合にはこの溝を作る金属粒子はこの無定形炭素へも溝を作り、これをガス化し続けることも見出された。従つて、溝を作る金属粒子はグラファイトと非グラファイト性即ち無定形炭素との混合物をガス化する。

既に述べたように、本発明の組成物に有用であ

ることがわかつた金属は Ni、Co、Mn 及びそれらの混和物である。ニッケルとコバルトとが好適で、ニッケルけこの金属性として極めて好適である。勿論、本発明の触媒の製造方法はこの金属とグラファイト又はグラファイト含有物質との複合体から出発する。御承認か、しかし非選択性な例はこうした金属をノズル又はそれ以上含む金属性触媒に燃したニーカス、ニーカス化した触媒などを含む。好適にはこの金属は当業界の熟知事に何れかの便利な手段によつてグラファイト又はグラファイト含有複合体に添加される。例を出か、しかし非選択性な例には、グラファイト上に金属を真空で蒸着させること、金属を複合体上にオラズマ蒸射又は火炎蒸射すること、及び金属前駆体を用いて含炭、初期溶剤などの種々な導式化学方法を用い、続いて乾燥し、真空中に選択性性ガスと接触させてその結果金属が還元された金属粉であることを保証することが含まれる。この金属を還元することは本発明の組成物を製造する方法の発明工業的一部であつてもよく、その際グラファイトと

例えばパラフィンや油和重油化水素との他の混合物を用いてその液で生成されてもよい。液は約 8.0% 以下の濃度では形成されないので、液を形成させるための濃度範囲は臨界的である。水素含有の正味で選択性の窒素気中で約 9.2% 以上の濃度では金属は触媒として液に挿がつて液を化学的に触す。この時点では接触的ガス化及び液形成を中止する。約 8.0% ～ 9.2% の範囲の濃度は特に好適である。

金属がグラファイトの二面間に液を形成する場合、水素を用いて炭素を接触的にガス化してメタンのようなガスを生じさせることによつて液を形成する。本ノゾムは直径約 5.0 ミリのニッケル管によるグラファイトのガス化及び液形成を模式的に示している。本発明の好適な触媒において、金属-グラファイト複合体を上記の濃度範囲内で正味で選択性の水素含有窒素気中でグラファイト複合体の約 5% ～ 20% のガス化を形成するのに十分な時間加熱する。グラファイト又はグラファイ

金粉との複合体は水素含有の正味で選択性の窒素気と、真空中に接触してそのグラファイト複合体中に金属含有液を形成する。金属前駆体は炭酸塩、重炭酸塩、硝酸塩などのような金属塩又は酸化物の形で最初にグラファイト上に存在でき、その主導的な製造基準はその金属前駆体が約 8.75% 以下、好適には約 8.0% 以下での濃度で金属に分解できるか又は還元されうることである。

金属-グラファイト複合体は水素含有の正味で選択性の窒素気中で約 8.0% ～ 9.2% の範囲内の濃度で、その金属がグラファイト中に複数の金属含有液を生成させるのに十分な時間加熱しなければならない。この水素含有窒素気は金属とグラファイトとの両方に正味で選択性であるべきであり、金属に正味で選択性でなくてはならない。金属がグラファイトを接触的にガス化し且つグラファイトに液を生じさせるのに十分な水素が存在しなければならない。その水素は最初に窒素気の一部分として存在してもよいし、或は例えば水素燃焼とエタンとの混合物及び水素燃焼と飽和化水素、

ト-無定形炭素複合物の接触ガス化が所要の結果となつていない場合を除いては、液形成によるグラファイトの金属触媒的ガス化はグラファイトの約 2.5% 以下のものを除くことが好適である。実際に、グラファイトのガス化速度は約 5% 以下の金属以内ではそのグラファイト上の金属濃度に大まかに比例する。グラファイト上の金属量が約 5% を越えるとガス化速度は一定値に近づく。

グラファイトのガス化性によつて明示されるように、グラファイト複合体の液形成が所要レベルまで進行した後、その濃度を約 9.2% に上昇させるとその濃度で液内の金属はこうして形成された液の表面に金属触媒として挿がつて化学的に漏し、それで接触的ガス化は生ず。化学的に漏すという表現は金属がグラファイト中の液の表面を漏して化学的に結合することを意味する。何らかの特定の触媒に触媒する気はないが、金属は液を約 1 ミリの単分子層の薄膜として化学的に漏すと考えられる。この金属薄膜はグラファイト複合体との強い相互作用を示し、それは大半金属の性質を示さな

いのでそれ自身独特な組成物である。従つて“金
鉱粒”という用語はこの独特な構造を示す。この
金鉱粒が生じるためには、金粒-グラファイト
複合体は正味で高元性の水素含有率から接触して
いることが必要である。この形態は金粒とグラ
ファイト複合との両者に關して正味で高元性で
あるべきで、その金粒に關して正味で高元性で
なくてはならない。この加熱及び金鉱粒複合形成工
程に好適な温度範囲は約923~1150℃の範
囲であり、その上限は水素の存在下で約1150℃
で生じ始めるグラファイトの非燃焼的ガス化によ
つて支配される。しかしながら必要からず、そ
の複合体の金粒で熱された表面に熱影響を及ぼすこ
となしで1150℃の上限を越えることができる。
単にグラファイト複合をより多く失うだけである。

本発明の方法の最終工程において、金粒で熱れ
た後形成された複合体は酸化性雰囲気、好適には
CO₂又は水蒸気のような温和な酸化性雰囲気、
最も好適には水蒸気と、常温約800℃の程度で
接触され、これによつて複合中の金鉱複合部は熱

化外物質の金銀に破砕され、この分散状金銀は、
25μ以下の中程直径を持つ不連続粒子として存
在する。金銀粒子の平均直径はこの金銀複合が最初に熱
化される温度約100℃以下であると考えられ
る。しかしながらこの分散金銀/グラファイト
複合体が1000℃及びそれ以上の温度で加熱し
続けるとこれらの金銀粒子は融合して粒径が大き
くなる。所定によつては、直径50μ又はそれ
以上の粒径が形成される。従つてこのことは任
意の粒径で分散された金銀の比較的狭い粒径分布
をもつ、広い範囲での平均粒径を形成する新規で
便利な方法を提供する。勿論、金銀複合/グラ
ファイト複合と金銀酸化性雰囲気との接觸はその
分散金銀粒子の少くとも一部(即ちその表面の少
くとも一部)を酸化形にし、これを次に、分散金
銀によるグラファイトの再度の熱れと相伴する複
合形成とを避けるよう約923℃以下の温度で
水素含有の正味で高元性の雰囲気と接觸させられ
ることによつて金銀に再還元できることが理解さ
れる。このことにより、平均粒径が約50~

1000μ。もつと一般的には約100~250
μの範囲で、一端に広い粒径分布であるグラファ
イト上のニッケルのような複合の金銀分散体と比
べてより大きめ金銀表面をもつて熱するかに活性
の大きめ熱能を与えることになる。適正な酸化性
雰囲気の例示的な、しかし非限定的な例には水蒸
気、二酸化炭素、酸化銀、硫化、鉛等などが付
まれる。

第1例はグラファイトのc-面内側面を生じさ
せる直徑約50μの金銀球の模式的圖である。

第2例は斜傾的に半球状頂部をもつ直徑約50
μの内筒形をもつて形成金銀の球又は粒子の模式圖であ
る。

第3圖は正味で高元性の冰英石等の外中での
グラファイトガス化の相対率を、所定の金ニッ
ケル球についてニッケル粒径の関数として示した
実験データのプロットである。

本発明は以下の諸例によつてより容易に理解さ
れるであろう。

例 1

分光学的に純粋なニッケル(純度99.9%)を
3×10⁻³トルの残留圧において加熱タンクステ
ンフィラメントからの蒸発によつて約1原子の厚
さの分子薄膜としてグラファイトの単結晶
(Ticonderoga 製)の試料上に沈着させた。これ
らのニッケル含有試料を熱的作業をするために制
御空気粒子断続器(CAEM)中に放いた。純
度99.999%のエタン(Scientific gas Pro
ducts 製)を100℃において水に通して泡立たせて
40:1の比のエタン:水のガス混合物を作り、
次にこれを1.0トルの圧力でCAEMに通した。
CAEM中でニッケル/グラファイト試料をエタ
ン/水蒸気等の雰囲気中で加熱すると、上記の蒸発ニ
ッケル膜の小さな不連続粒子への散在核生成が約
950℃の温度で認められた。当界の熟練者はエ
タン/水蒸気混合物がCAEM中でニッケル/グラ
ファイト試料と接觸するとその場で水素を発生
することを知つてゐる。温度を徐々に890℃まで
上昇させると粒子の核生成と生長とはより広範

況り、触媒的作用の最初の阶段が認められた。この作用は表面の部分や底部分に残った金属性粒子(30~150Å附近)によつて作られた。すなはち(110°)に平行でC-C間に垂直な、非常に細い面触点の溝の生成として認められた。温度を上昇させると、粒子が平行させる溝の深さと大きさとが増大した。任他の成形触媒において最大粒子が最も深い溝で溝を生成していると思われた。触媒作用の初期は温度が約1000℃に達するまで増大し、約1000℃になると多くの比較的細い溝は急速にその先端部において触媒粒子を欠くようになつた。この初期は1050℃でより一般化するようになり、もつと大きな粒子(5000Å)すら包含するようになり、機器の例4で述べられる水蒸気-酸素中のニッケル/グラファイト試料で認められたものと全ての点で同じであつた。最終的には溝生成はニッケル粒子が完全に散布されるようになると停止した。1250℃まで加熱を継続してももはや触媒作用域は最初の粒子の回転は生せず、始終触媒においてのみ、

例 2

本例において、例1におけるように製造されたニッケル/グラファイト試料を圧力5トルの純粋な(99.999%)酸素の存在下にCAEM中に充填した。ニッケル粒子の生成は約635℃で本質的に完了した。温度を徐々に上昇させたが接触的ガス化の証拠は極めて僅かしかなかつた。この実験はグラファイトの厳しい非接触的ガス化の故に1150℃で終結され、このガス化はしばしば試料破壊をもたらした。

例 3

本実験はCAEM中の初期気が1トルの圧力での40/1のアルゴン/水蒸気である点以外は例1及び例2と同様であつた。即ち、本実験では例2におけると同様に酸化性空気がCAEM中で使用された。その結果は成形の接触的ガス化が約935℃で生じ且つニッケル粒子がグラファイト中に基盤面に平行に溝を生成したことを除けば例2のそれと同様であつた。グラファイトの非接触的攻撃は約1100℃において終結になつた。

グラファイトの非接触的ガス化の過程が認められた。これらの不活性試料を初期中で850℃で加热することによつて不活性粒子生成が再び達成された。

例 4

本実験はCAEM中の初期気が1トルの乾燥水蒸気(99.999%純度)である点以外は例1~3の実験と同様であつた。ニッケル粒子の生成は約755℃で始まり、グラファイトの接触的作用は約845℃で始まり、これはグラファイト表面の面即ち基底面に平行な微細な溝の発達として認められた。温度を上昇させると、溝を作る粒子の大きさと数とが共に増した。この前は幅が150Åまで、60°又は120°の方向変化で中斷された多数の直線部を持ち、基底面に平行に配向されていたグラファイト-触媒界面に六方面を持つ粒子の例も存在した。

反応を継続すると、溝を生成するニッケル粒子はグラファイト中に作られた溝を離しておらず、その側面に物質を残留させていることが明らかになつた。その結果として、ニッケル触媒粒子はより小さくなり、溝は先細の外観を示し、最終的に全ての触媒が消失すると、溝の発達は停止した。溝

めた。この挙動は試験中で直接加熱された Ni/グラファイトで詰められたものと平行していた。

例 5

本実験は CAEM 中の雰囲気が 40/1 の比の水素/水蒸気であつた点以外は例 1 ～ 4 の実験と同様であつた。結果は蒸生成が約 780℃で起り非活性的作用が約 1150℃で生じた点以外は例 4 の結果と同様であつた。

即ち酸化性環境中で炭素ガス化の主要な源は酸化性ガス化 (例 2 ～ 3) による非活性性作用によるものであつたが、ニッケルに関して正味で還元性である水素含有ガス (例 1, 4 及び 5) 中では炭素のガス化は主として完全に触触的であつた。これらの所の最も注目のある現象は、正味で還元性の水素含有ガス中でニッケルはそのように生成された炭から抜がり出てこれを漏すこと、そして、こうして生成されたニッケルは酸化性ガス (即ち O₂ 又は H₂O) に曝されると不活性なニッケル粒子が蒸発面上の被膜から生成され、もしそこで正味で還元性の水素含有ガス中に切り換え

ると活性的ガス化工程が繰返されうることの発見にある。蒸生成、漏れ、ニッケルの不活性粒子への再分散のサイクルは実質上グラファイトが漏らなくならない限り無限に繰返されうる。

例 6

本実験は CAEM 中のガスがそれぞれ 38/21/1 の比のエタン/水素/水蒸気であつた点以外は例 1 の実験と同じであつた。ニッケル粒子蒸生成は約 750℃で生じ、それは例 1 におけるよりもるかに遅者であり、蒸生成は約 845℃で生じた。例 1 のエタン/水蒸気混合物中に 5% 水素が存在するとグラファイトのニッケル触媒によるガス化の速度が 5 倍に増加する結果となつた。

例 7

本例はグラファイトの蒸発面上に漏れニッケル被膜の異常な、独特な水素化学吸着性を示す。グラファイト (Graphite) 上のニッケル試料を初期漏れ法を用いて製造した。グラファイトの 5 号円板を既成ニッケルのメタノール溶液中に 0.5 時間 80℃で浸出し、その後そのグラファイト円板を

120℃で 8 時間乾燥し、メタノールで洗浄して過剰のニッケル塩を除き、ニッケル/グラファイト前駆体を製造した。この前駆体物質の非還元ニッケル含量は 2.7 倍量であつた。この前駆体を 2 時間 600℃で純粋な水素中で還元し、ニッケル/グラファイト試料を製造した。これに続く実験の特徴を後記に總括される表 1 ～ 3 に示す。

600℃における還元に就いてこのニッケル/グラファイト試料は 1/4 当り 0.080g の水素を吸収したが、その中 0.048g は 0.26 気圧の平衡水蒸圧において可逆的に吸着された。同じ条件下で、ただし水素中で 1000℃において 1 時間更に処理した後、このニッケル/グラファイトは全く水素の化学吸着能を示さず、このことは後者の処理によって作り出された新しい状態においてニッケルの水素化学吸着性が変化することを示している。この物質を 1000℃で H₂O : He (1 : 40) 流中で 1 ～ 2 時間水蒸気処理すると、0.043g の水素を化学吸着したので、水素吸

活性は一部回復された。更に600℃で0.5時間再還元すると、吸着量は0.052ml水溶/（1g触媒）に増大した。従つてこの活性ニッケル/グラフオイル複合体を水蒸気処理するとニッケルの元の化学吸着性を回復すると結論された。

本例は次のことを示している：

- ① グラファイト（グラフオイル）上のニッケルを水蒸中で1000～1100℃において処理するとニッケルの新しい化学状態に由り、この状態においてこの金属は通常の水蒸気化学吸着性を示さない、そして
- ② 上記処理で生成されるグラファイト（グラフオイル）上のニッケルのこの新たな化学状態は破壊されニッケルフィルムを小さなニッケル粒子として再生し、これが水蒸を化学吸着する。
- ③ ニッケル/グラフオイル試料の放電真空蒸発装置を用いた実験は水蒸気化学吸着研究を支持し、該試料ニッケル相が液相での離れた上に生成し、この相がグラフオイル固体と近く相互作用して極めて僅かな溶解吸着しか含まないという結果

27

$\frac{W}{D} = 0.25$ 、そのことは $V = \frac{7}{48} \pi D^3$ (2)
にする。D = 8 nmの粒子に対して $V = 2.35 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$ で D = 80 nm の場合 $V = 2.35 \times 10^{-5} \text{ nm}^3$ である。従つて1個の粒子 (D = 80 nm) から1000個の粒子 (D = 80 nm) を作ることができる。

(ii) ガス化された炭素質の触媒粒子の濃度としての計算

被拘束ガス化される炭素のモル比 $\frac{dn}{dt}$ は次式で与えられる：

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\rho D W \rho}{M} \quad (3)$$

ここで ρ は液の進行速度。

Dは粒の直徑、

Wは液の深さ、

ρ はグラファイトの密度 2.259 g cm^{-3} 、

Mは炭素の原子量/2である。

1000℃における水蒸気中での炭素のガス化に対しての液の進行速度とニッケル粒子との間の実験的に定められた関係に、例の操作に従つて

論を補強した。

例 8

本例は触媒金属の大粒子が多孔のより小さな粒子に再分散されるととき生成されるグラファイトの金属性的なガス化速度の新しい増加を示す。

前生成機式による、炭素をガス化する例では直径80 Å及び直徑800 Åの2つの粒子の吸着効果を以下の数学的操縦を用いて検証する：

(i) 粒子容積の算出

前生成中、液を作つてある粒子は第2図に示すように直徑Dの半球を頂部とした直徑D、高さWの円筒によつて最もよく近似する形を帶びてゐることが電子顕微鏡によつて明かにされた。この粒子の円筒状部分は液の中に埋つてあり、半球状部分はその表面から突出する。

こうした粒子の容積は次式で与えられる：

$$V = \frac{\pi D^2}{4} W + \frac{2}{3} \frac{\pi D^3}{8} \quad (1)$$

暗影法 (shadowing procedure) から得られた実験的証拠は次のことを示している：

28

作られたニッケル/グラファイト試料について第3図に示される。

このデータは側面拡散電子顕微鏡を用いた接觸反応を直接観測して得られた。試料の外観の変化はビデオテープに連続的に記録され、この情報は並んで16mmシネフィルムに記録される。詳細な速度論的解析はムービーのフレームプロジェクションによつてフレームから行われる。この特定な例において、液の深さの直線的増加を時間の関数として測定する。こうした測定から任意の径の粒子の反応速度を算出するのは単純な作業である。液の深さは粒子毎に異なるから第3図に示されるような比較は同様な深さで液を作つてある粒子相互から行われる。この想定は液とそれを取巻く非浸透グラファイトとの間の映像におけるコントラストの差から決定される。即ち、第3図にプロットされた測定における数か2つの度数は粒径と液の直線進行速度である。

このデータから直徑80 nmの粒子によつて進行される液の速度は 3.75 nm s^{-1} であり、直徑

8 nm の粒子によるものは 1.22 nm s^{-1} であることがわかる。W が $\frac{D}{4}$ であると仮定して方程式(3)に各値を代入してこれらの粒子のそれぞれによる毎秒当たりのガス化炭素のモル数を計算しよう。直徑 80 nm の粒子に対して $\frac{dn}{dt} = 1/15 \times 10^{-18}$ モル s^{-1} で直徑 8 nm の粒子に対して $\frac{dn}{dt} = 3.66 \times 10^{-20} \text{ モル s}^{-1}$ である。しかしながら既に示されたように、1個の直徑 80 nm の粒子は 1000 個の直徑 8 nm の粒子を作りうるし、この場合、毎秒ガス化される炭素の全モル数は $3.66 \times 10^{-17} \text{ モル s}^{-1}$ であろう。即ち、これは1個の大きな粒子により生じる速度の 3.25 倍の炭素ガス化速度の正味の増加をもたらす。

清間昭58-30337(9)

表 1

処理	温度(℃)	測定
A. H_2 中での還元	600	
排气	550	
排气	25	
H_2 の化学吸着	25	C_1, C_2
H_2 中での処理	1095	
排气	550	
排气	25	
H_2 の化学吸着	25	C_3, C_4
H_2 中での処理	1000	
排气	500	
脱着	1000	D_1
排气	950	
排气	25	
H_2 の化学吸着	25	C_5
水蒸気処理	800	
H_2 中での追い出し	3	
排气	25	

31

H_2 の化学吸着	25	C_6
水蒸気処理	1000	
(c)	—	
H_2 の化学吸着	25	C_7
B. a + b	—	
H_2 の化学吸着	25	C_3'
水蒸気処理	1000	
(c)	—	
H_2 の化学吸着	25	C_6'
H_2 中での処理	600	
排气	25	
H_2 の化学吸着	25	C_8'

32

試験	処理	(a)	吸着された H_2 量
1	C_1 600℃還元, 全部	0.080	
	C_2 600℃還元, 可逆	0.048	
	C_3 1095℃処理, H_2 中1時間	0.020	
	C_4 25℃排气, 続いて C_3	0.023	
	C_5 1000℃排气	0.0	
	C_6 800℃水蒸気処理	0.0	
	C_7 1000℃水蒸気処理	0.042	
2	C_3' 600℃還元, 1000℃処理, H_2 中1時間	0.0	
	C_6' 1000℃水蒸気処理, 1時間	0.0425	
	C_7' 600℃還元	0.0525	

(a) 詳細は表 1 参照

(b) 200トルの平衡圧における値, $\text{ml H}_2 \text{ STP/}$ (1g触媒) として。

処理されたニッケル／グラファイト
試料のX線回折及び化学吸着データ

処理	H_2 の化学吸着及び X 線
1. 600°C還元	大粒子及び正常 H_2 化学吸着
2. 600°C還元, H_2 中 1000°Cでの処理, 950°Cでの排気, 続 いて800°C水蒸気処理	より小さい粒子, ただし H_2 の化学吸着は乏しく, 約0で ある(表2, C6 参照).

各図面の簡単な説明

第1図はグラファイトのC面内に溝を生じさせる直徑約500 nmの金属球の模式的図である。

第2図は概略的に半球状頂部をもつ泡直径の円筒形をもつ滴形成金属の球又は粒子の模式図である。

第3図は正味で還元性の水素含有ガス気中でのグラファイトガス化の相対速度を、所定の全ニッケル粒径の関数として示した実験データのプロットである。

FIGURE 1

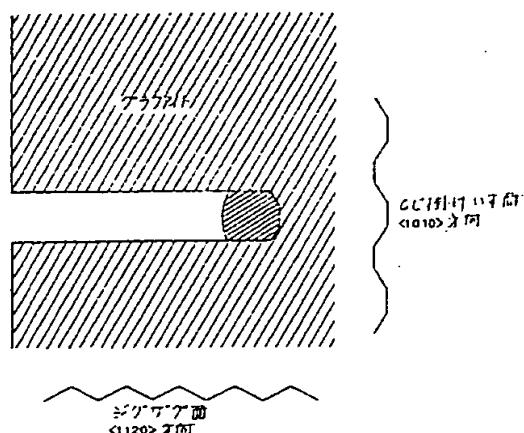


FIGURE 2

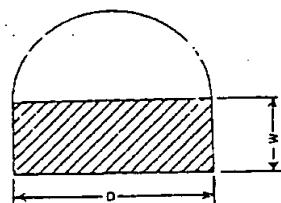
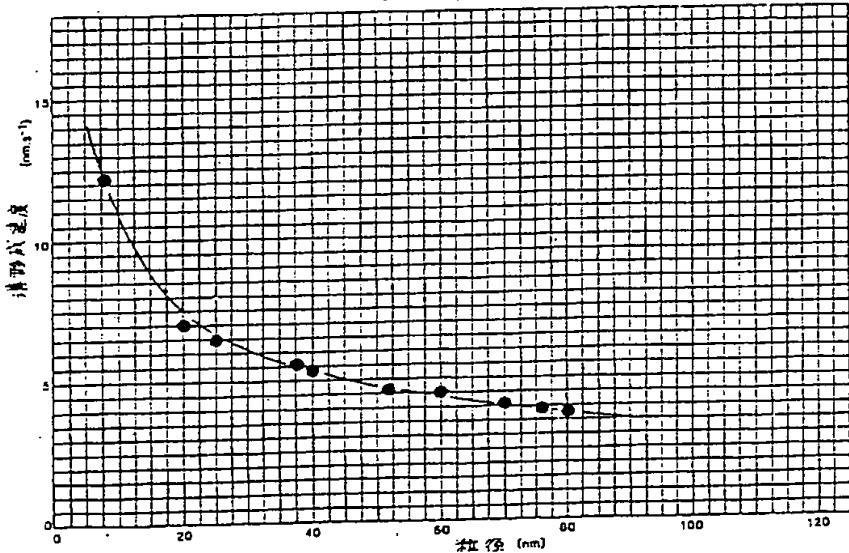


FIGURE 3



第1頁の続き

優先権主張 ②1980年12月11日③米国(US)
④215514
②1981年1月5日③米国(US)
④222644
②1981年3月27日③米国(US)
④248266

⑦発明者 リース・テレンス・キース・ベイカー

アメリカ合衆国ニュージャージー州マリー・ヒル・ガーリングトン・ドライブ200

⑦発明者 エリツク・ジー・ドロウアンヌベルギー國ナムール・リュー・ド・シャムブ56

⑦発明者 ヴィム・ヨハン・マインデルト・ピーテルス
アメリカ合衆国ニュージャージー州モーリスタウン・スプリングフィールド・ドライブ12

平成 1. 4. 25 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 199922 号(特開昭
58-30337 号, 昭和 58 年 1 月 22 日
発行 公開特許公報 58-304 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 2 (1)

Int. C.I.	識別記号	序内整理番号
B01J 23/74	321	Z-8017-4G
23/28		Z-8017-4G
23/74	311	Z-8017-4G
23/88		Z-8017-4G
35/10		8017-4G
37/02	301	P-8017-4G
C10J 3/02		A-7433-4H

手 纸 捷 正 書

63.12.1

昭和 年 月 日

特許庁長官 吉田文毅殿

(印)

1. 事件の表示 昭和 56 年特許願第 199922 号

2. 発明の名称 グラファイト上の高度に分散された
金属を含む組成物及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 エクソン リサーチ アンド
エンジニアリング コムパニー

4. 代理人

住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号
電話 (代) 211-8741

氏 名 (5995) 弁理士 中 村

(印)

5. 補正命令の日付 自 発

6. (本補正により特許請求の範囲に記載された
発明の数は合計「2」となりました。)

特許庁
63.12.2

7. 補正の対象 明細書の発明の名称の欄

特許請求の範囲の欄

及び発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

一寸 (印)

特許請求の範囲

- (1) グラファイト中の溝の表面上の高度に分散さ
れた不連続な Ni、Co、Mo 及びそれらの混合物
からなる群から選ばれる粒子からなり、その溝
がそのグラファイトの表面上にあってそのグラ
ファイトの基底面に平行な方向に配向されてい
る組成物。
- (2) そのグラファイトが無定形炭素と混合されて
いる、特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。
- (3) その金属粒子が約 100 Å 以下の平均直径を
持つ、特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の
組成物。
- (4) その金属が本質的に Ni、Co 及びそれらの混合
物からなる群から選ばれるものである、特許請求
の範囲第(3)項記載の組成物。
- (5) その金属粒子が約 25 Å 以下の平均直径を持
つ、特許請求の範囲第(4)項記載の組成物。
- (6) その溝が、その金属の存在下にそのグラファ
イトの一部を水素で接触ガス化することによつ
てそのグラファイトの表面を横切って形成され

(5)

平成 1. 4. 25 発行

た、特許請求の範囲第(3)項記載の組成物。

(7) そのグラファイトが無定形炭素と混合されている特許請求の範囲第(6)項記載の組成物。

(8) その金属がニッケルである、特許請求の範囲第(7)項記載の組成物。

(9) 下記の連続工程を含むことを特徴とするグラファイト上の本質的に Ni、Co、Mo 及びそれらの混合物からなる群から選ばれる金属の分散体の形成方法：

(a) その金属とグラファイトとの複合体を、正味で還元性の水素含有雰囲気と、約 800 ～ 975 ℃の温度で、その金属がそのグラファイト中に複数の溝を生じさせるのに十分な時間接触させる工程、

(b) 上記工程(a)で生成されたその溝を有する複合体を、正味で還元性の水素含有雰囲気と最約 975 ℃の温度で、その溝中の金属がその溝の少くとも一部の表面に拡がって化学的に濡すのに十分な時間接触させる工程、及び

(c) 上記工程(b)で生成されたその金属で濡され

た溝のある複合体を酸化性雰囲気と最約 800 ℃の温度で接触させてそのグラファイト上のその金属の不連続粒子の分散体を形成させ、この際その粒子の平均直径が約 100 Å 以下であるようにする工程。

(10) そのグラファイトが無定形炭素と混合されている、特許請求の範囲第(9)項記載の方法。

(11) その金属がニッケルである特許請求の範囲第(9)又は(10)項記載の方法。

(12) その金属粒子の平均直径が約 25 Å 以下である特許請求の範囲第(11)項記載の方法。

(13) そのニッケルがその複合体上にその全重量の約 5 ～ 30 重量% の量で存在している特許請求の範囲第(12)項記載の方法。

(14) そのグラファイトが無定形炭素と混合されている特許請求の範囲第(9)又は(10)項記載の方法。